

丙纶微细旦 POY 纺丝工艺研究

董肇之 施英德[✓] 陈国康^{*} 唐闻群 郭群 李良训

(上海市石油化工高等专科学校, 200540)

TQ342.62

A

对聚丙烯切片的流变性能进行了测试, 预测了细旦高速纺丝适宜的温度范围。在纺丝速度、单丝纤度对细旦丝性能的影响方面得出了一些规律性的结果, 应用高速纺丝技术纺制了 0.6dtex 的微细预取向丝。

关键词: 聚丙烯 微细旦纤维 POY 流变性能

聚丙烯纤维 纺丝

90年代我国聚丙烯生产能力已达 730kt/a, 其中有不少是纤维级的, 但是, 目前国内对国产原料的性能和使用尚缺乏经验和数据, 大多数厂家仍采用进口丙纶切片纺丝。有关丙纶微细旦(1.0~0.3dtex)丝的生产技术, 国内外至今未见报道, 尤其是单丝纤度 <1dtex 的丙纶 POY 的纺丝技术, 目前尚属空白。因此研究用国产聚丙烯为原料的纺丝技术, 特别是高速纺微细旦丙纶纺丝工艺具有重要的意义。

1 实验

1.1 原料

聚丙烯切片规格见表 1。

表 1 聚丙烯切片规格

项 目	切片 A (国产)	切片 B (进口)	切片 C (进口)
MFI/g · (10min) ⁻¹	18~25	18~26	20~30
实测 MFI/g · (10min) ⁻¹	23	21.94	21.90
$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	15.07	16.50	—
等规度, %	96.5	98	98
开始流动温度/°C	170	178	177
分子量分布	4.55	2.5	2.2

1.2 纺丝试验

在德国 Automatic EX30/25D 熔体纺丝

机上试纺微细旦预取向丝。上油采用二只油泵分别控制上下二道喷嘴, 油剂采用上海石化股份有限公司油剂厂研制的丙纶高速纺油剂; 喷丝板孔径 $\phi 0.402\text{mm}$; 在喷丝板下 10cm 处安装缓冷装置, 以减少挤出膨化现象及板下不稳定气流的干扰, 且使细化过程处于熔融塑化状态, 以使丝流细化取向与结晶相对分开, 改善在较大喷头拉伸下的破裂现象^[1]; 为保证排尽切片输送、熔融过程中的气体, 使计量准确, 且使熔体混炼均匀, 采用较高的纺丝压力, 另外, 动态压力高, 流动温度下降, 有利于纺丝成纤^[2]。

1.3 结构与性能测定

1.3.1 分子量

采用粘度法, 十氢萘作溶剂, 温度(135±1)°C, 根据测得的特性粘数 $[\eta]$, 求得粘均分子量。

1.3.2 MFI

毛细管直径 $\phi 2.095\text{mm}$, L 为 8mm; 温度 230°C。

1.3.3 流变性能

日本岛津 KOKA 流变仪 302 型。毛细管

收稿日期: 1993-08-23

* 现在上海石化股份有限公司工作

直径 0.5mm,长径比为 40。

1.3.4 X射线衍射

日本 Rigaku, Cu 靶, Ni 滤色, 40kV, 50mA, 扫描范围 $2\theta = 5^\circ \sim 35^\circ$

1.3.5 强伸度

瑞士- I Statlmat 强力试验仪。

2 结果与讨论

2.1 国产切片与进口切片流变性能的比较

对切片 C 在 262℃ 作 $\lg\eta_r \sim \lg\dot{\gamma}$ 流动曲线, 对切片 A 在 260, 270, 280, 290℃ 分别作 $\lg\eta_r \sim \lg\dot{\gamma}$ 流动曲线, 根据幂律模型分别求得非牛顿指数 n , 切片 A 的 n 值为 0.43, 切片 C 的 n 值为 0.45, 说明非牛顿性切片 A 比切片 C 强, 切力变稀现象严重, 纺丝工艺要求更严格, 更需稳定控制。

对二种切片的流变曲线进行非牛顿性修正, 然后制得真实流变曲线 $\lg\eta_r \sim \lg\dot{\gamma}^*$, 见图 1(因毛细管长径比为 40, 不进行第二项修正)。根据切片 C 的纺丝经验, 在特定条件下, 单丝纤度为 2.78~5.0dtex 时可纺性最好, 求出在该纤度范围的剪切速率 $\dot{\gamma}^*$, 从图 1 中可求得相应的熔体粘度范围为 95.5~112.5Pa·s, 也就是根据本纺丝工艺, 喷丝孔径为 0.402mm、纺丝速度为 3.2km/min 时, 聚丙烯熔体粘度在 95.5~112.5Pa·s 纺丝较为适宜。然后可从图 1 的曲线 b、c、d、e 中分别求出国产切片以 3.2km/min 纺丝时的熔体粘度(见表 2)。

表 2 切片 A 在纺不同纤度纤维时的熔体粘度

单丝纤度/dtex	熔体粘度/Pa·s			
	b	c	d	e
1.1	155	120	105	85
1.67	148	117	102	83.2
3.33	126	105	89	76

作切片 A 的 $\eta-T$ 图(见图 2), 从图 2 中可选择切片 A 对应熔体粘度为 95.5~112.5 Pa·s 时的纺丝温度, 纺制细旦丝所采用的

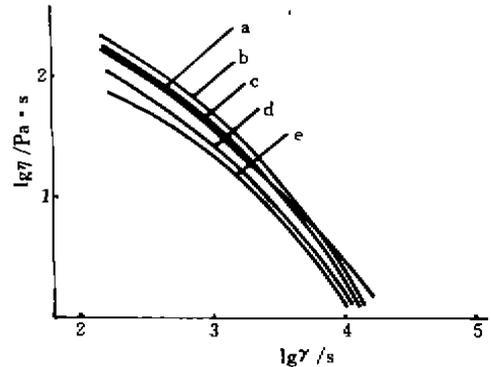


图 1 二种切片的真实流变曲线
a. 切片 C 在 262℃ 的曲线; b, c, d, e. 切片 A 分别在 260, 270, 280, 290℃ 的曲线

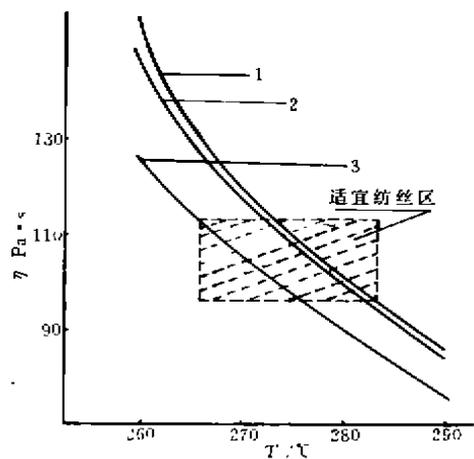


图 2 切片 A 纺制不同纤度纤维时的 $\eta-T$ 曲线
1. 1 dtex; 2. 2 dtex; 3. 3 dtex

温度应适当升高一些。

在熔点以上, 高聚物熔体粘度与温度的关系可用 Arrhenius 公式表示:

$$\lg\eta = \lg A + E_a/RT \quad (2)$$

E_a 在恒定的剪切速率下求得, 对式(2)两边求导, 求得在不同剪切速率下的粘流活化能, 作 $\lg\dot{\gamma} \sim E_a$ 曲线, 见图 3。从图中明显可见 E_a 随切变速率的增加而减小, 粘流活化能是高聚物温度敏感性的一种标志, 当单丝纤度为 1.67dtex 时, 可求得 $\lg\dot{\gamma} = 2.05$, 从图 3 可查得 E_a 为 49.4kJ/mol, 该测定值与 Thomas^[3]

的实验结果一致,聚丙烯粘流活化能比其他高聚物大二倍以上,说明丙纶纺丝对工艺控制要求严格。从图 3 中也可看出,单丝纤度越小,剪切速率越小, E_a 越大,所以在特定的条件下,丙纶细旦丝成型加工时,温度控制范围要窄,否则熔体粘度波动,可纺性变差。

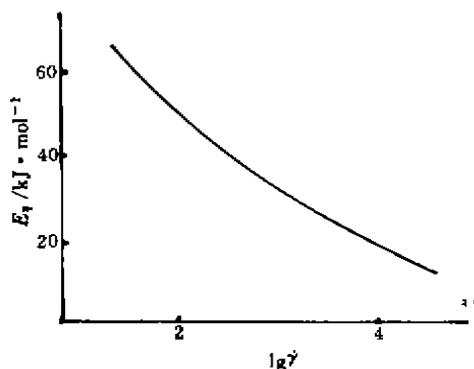


图 3 切片 A 的剪切速率与粘流活化能的关系

2.2 温度和停留时间对聚丙烯树脂 MFI 的影响

为了解切片的热稳定性,测定了不同温度、不同停留时间下熔体的 MFI (见表 3, 4)。从表 4 可见,随着温度提高, MFI 相应提高,国产切片与进口切片的变化情况类似。而从表 4 则明显可见,在 20min 内,三种切片的热稳定性都较好,国产切片的 MFI 上升率较进口切片低,所以,在纺丝过程中,国产切片热稳定性较好(根据细旦丝纺丝经验,聚丙烯熔融的全过程不超过 20min),基本不产生物理降解。从切片 A 分子量为 150700,而它

表 3 温度对聚丙烯树脂 MFI 的影响

温度/°C	MFI/g · (10min) ⁻¹		
	A	B	C
230	23.00	21.94	21.90
240	26.98	24.60	27.58
250	30.26	28.80	29.92
260	36.65	34.57	36.40
270	44.90	45.24	44.56
280	51.40	51.96	50.80
290	61.60	60.40	63.00

表 4 停留时间对聚丙烯树脂 MFI 的影响

时间/min	MFI/g · (10min) ⁻¹		
	A	B	C
2	44.90	45.24	44.56
5	48.12	45.00	51.60
10	47.10	46.00	47.60
20	49.70	54.00	55.24

注:温度 270°C。

的无油丝分子量为 146200,也说明了这一点。

2.3 纺丝速度对纤维性能的影响

从表 5 可见,随着纺速的提高,纺程中张力不断升高,纤维强力随之提高,伸长减小。根据 Ziabicki^[4]、Jinan^[5]等对高速纺纤维取向和结晶的发展理论,随着纺速的提高,引起:①大分子取向诱导结晶;②分子取向后结晶转变温度降低。但表 5 中结晶度及 C 轴的取向并无什么变化,这是因为虽然结晶速率 K 增大,但结晶温区停留时间 Δt 随纺速增加而减少,结晶度 ($X \propto K\Delta t$) 并无什么变化,并且根据清水二郎^[6]等人的研究,认为聚丙烯动态取向结晶速率很快,所以密度随纺速很快达到“饱和”状态。从图 4 中丙纶和涤纶的双折射和纺丝速度的关系可见:丙纶的“饱和点”为 2.5km/min,而涤纶的“饱和点”为 7km/min^[7]。对三种纺速下的丙纶 POY 进行广角 X 光衍射分析,从其衍射图谱(图 5)中可见,结晶基本均以 α 单斜晶系为主。随着强力的增大,可能主要是由于张应力增大,导致无定型缚结分子有序性增大的结果。

表 5 纺速与纤维性能的关系*

纺速/m · min ⁻¹	2500	3000	3200
张力/cN	15	18	19
结晶度,%(密度法)	64.2	64.2	64.2
强力/cN · tex ⁻¹	17.1	18.2	20.2
伸长,%	340	309	263
结晶度,%(X光)	46.7	46.1	46.5
晶粒尺寸/nm	11.28	10.3	11.9
晶粒取向度	93.3	93.3	92.9

* 纤度为 23dtex/24f。

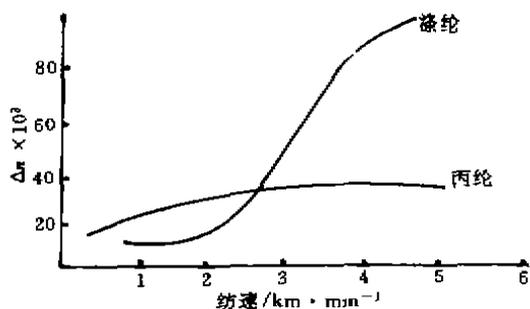
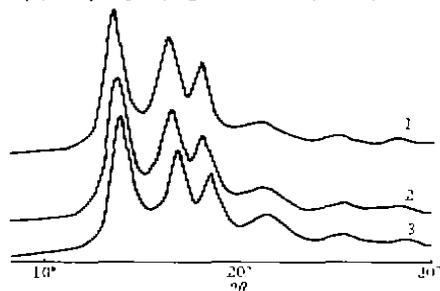


图4 丙纶、涤纶纺速对其取向的影响

图5 不同纺速丙纶 POY 的 WAXD
纺速/km·min⁻¹: 1. 2.5; 2. 3; 3. 3.2

2.4 单丝纤度对纤维性能的影响

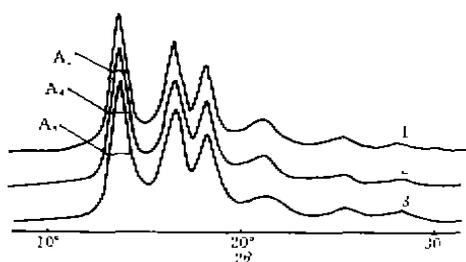
从表6可见,随着单丝纤度的降低,张力不断升高,伸长下降,取向有所上升,这是由于随着纤度的减小,冷却加快,Vittoria^[8]认为聚丙烯正常晶的结晶温度高于70℃,准晶低于70℃,所以,相对来说,单丝纤度小,冷却快,准晶含量就比较大;Candia^[9]认为初生纤维中准晶结构有利于进一步的分子取向。当单丝纤度不同,虽然结晶度基本相同,但取向随单丝纤度降低而升高,对不同纤度的三种纤维作 WAXD 测试,见图6。根据 Vittoria 的分析方法^[8],在 $2\theta=14^\circ$ 的(110)衍射峰的半高宽的倒数对应于 α 单斜晶在准六方晶与它本身的结晶含量的总和中的分数。

从图6中可见各试样对应的半高宽为 $A_2=6.1$; $A_1=6.8$; $A_3=7$ 。单丝纤度越小,(110)衍射峰的半高宽越大,准六方晶含量较多。

表6 单丝纤度对纤维性能的影响*

纤度	张力/cN	结晶度, % (密度法)	强力/cN·tex ⁻¹	伸长, %	结晶度, % (X光)	晶粒尺寸/nm	取向度
7.7tex/24f	2.4	65.3	15.9	318			
6.2tex/24f	3.1	64.8	18.4	357	48.3	13.8	92.4
5.0tex/24f	3.8	66.6	16.7	315			
4.3tex/24f	5.1	65.2	16.9	322	47.4	11.6	92.9
3.9tex/24f	5.9	65.4	16.1	377			
2.3tex/24f	6.9	64.2	17.1	340	46.7	11.3	93.3
2.3tex/24f	8.5	63.6	19.7	250			
2.2tex/24f	9.5	64.1	20.9	237			

* 纺速 2.5km/min.

图6 不同纤度丙纶 WAXD 图谱
1. 6.2 tex/24f; 2. 4.3 tex/24f;
3. 2.3 tex/24f; 纺速: 2.5 km/min

2.5 分子量分布及等规度对纤维性能的影响

切片 A 的等规度为96.5,分子量分布为4.5,切片 B 等规度为98,分子量分布为2.5。从表7可见,二者纺得的纤维的物理性能有明显的差异,切片 A 结晶度较高,强力较切片 B 低,从无油丝分子量的分析(切片 A 无油丝分子量为146 200,纺前切片为150 700),强力的下降并不是因为物理降解使力学性能

降低。根据 Minoshima^[10]的研究,窄分布的丙纶拉伸粘度、拉伸比的曲率比宽分布的大,孔口膨化小,当二种切片零切粘度相同时,窄分布丙纶纺丝强力较高。Groves^[11]、钱人元^[12]等也指出,纺丝的应力最敏感于宽分布曲线中的高分子量的尾端,等规度也明显地影响聚丙烯卷绕丝的结构,从而影响纤维的力学性质。

表7 不同切片纺制的 POY 性能*

项 目	切片 A		切片 B	
	11.0tex /36f	14.0tex /36f	11.0tex /36f	14.0tex /36f
分子量分布	4.5		2.5	
等规度, %	96.5		98	
结晶度, %	65.5	66.6	64.2	64.2
强力/cN·tex ⁻¹	19.0	17.5	28.8	28.3
伸长, %	275	396	295	345

* 纺速 3.2km/min。

3 结论

a. 聚丙烯的粘流活化能高于其他高聚物的粘流活化能,这使微细旦丙纶的纺制工艺要求更加严格。

b. 试验所采用的聚丙烯切片热稳定性良好,其熔体在纺丝温度范围内基本不产生物理降解。

c. 随着纺丝速度的提高,纺程张力升高,纤维强力提高,伸长减小,但结晶度及其取向在纺速为 2.5km/min 时已达饱和。

d. 随着纤维单丝纤度的降低,强力升高,伸长下降,准晶含量增多,取向增大。

e. 聚丙烯微细旦预取向丝的各种性能的进一步改善,可望通过调节聚丙烯切片的分子量分布、等规度以及采用更合理的纺丝工艺来实现。

【致 谢】本研究得到上海石化股份有限公司任铃子高级工程师的指导。

参 考 文 献

- 1 《合成纤维工业》,1978,(1),5
- 2 石塚修.《纤维学会志》(日),1962,(18):189
- 3 Thomas D P. *Polymer Eng. Sci.*, 1971,(11):305
- 4 Ziabicki A, Kawai H. *High-Speed Fiber Spinning*, Wiley, New York, 1988
- 5 Jinan C, Kikutant T and Takaku A. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1989,(37):2633~2697
- 6 清水二郎.《纤维学会志》(日),1977,33(6):7255
- 7 Diačik jr I, Diačik I, Jambrich M. *Acta. Polymerica*, 1990,41(9):500
- 8 Vittoria V, Perullo A. *J Macromol Sci-Phys*, Wiley, New York, 1988
- 9 Candia D F, Russo R. *Pol. Engineering and science*, 1988,28(15):974
- 10 Minoshima W, White J and Spruiell J. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1980,(25):287~306
- 11 Groves D J. *Plastics and Rubber Processing and Applications*, 1989,(11)
- 12 徐瑞夫,范庆荣,赵得禄等.《高分子学报》,1987,(6)

STUDY ON THE POY PROCESSING TECHNOLOGY OF FINE PP YARN

Dong Qingzhi, Shi Yinde, Chen Guokang, Tang Wunqun

Guo Qun and Li Liangxun

(Shanghai College of Petrochemical Technology, 200540)

ABSTRACT

In this paper, the rheological behaviour of PP were analysed, the proper temperature range in high speed spinning of fine PP yarn was prejudged. The effects of spinning speed on the properties of fine PP yarn were given out. The PP yarn (0.6dtex/f) was Prepared by means of high speed spinning.

Key Words: polypropylene; fine denier yarn; partially oriented yarn; rheological behaviour